

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 31738

(54) Utilisation de composés phosphorés polymérisables pour améliorer l'adhérence de produits de revêtements sur des supports métalliques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁷). C 09 D 7/12.

(22) Date de dépôt 21 octobre 1976, à 15 h 28 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Autriche le 24 octobre 1975, n. A 8.115/75 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 20 du 20-5-1977.

(71) Déposant : Société dite : VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en Autriche.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

see attached abstract

La présente invention due à Georgios PAMPOUCHIDIS se rapporte à l'utilisation de certains composés phosphorés polymérisables comme additifs à des produits de revêtement dont on veut améliorer l'adhérence sur des supports métalliques, par exemple des supports de fer, de cuivre, de zinc, d'étain ou de leurs alliages et plus spécialement d'aluminium et de ses alliages.

On sait que pour parvenir à une bonne adhérence des produits de revêtement sur des supports métalliques variés, il est nécessaire de procéder à un traitement préalable soigné de la surface à revêtir. Dans le cas en particulier où le support est l'aluminium, une série de diverses opérations de traitement préalable est considérée comme absolument indispensable. Un aperçu des procédés pour ce traitement préalable est donné dans les publications suivantes : "Aluminium" 47, 2, 1971, 154-159, "Aluminium" 51, 6, 1975, 393-397 et "Industrie-Lackierbetrieb" 43, 7, 1975, 241-247.

Ces traitements préalables comportent plusieurs stades opératoires de nettoyage, de traitement de surface et de séchage des couches appliquées. On citera en détails : le dégraissage à l'aide de produits de nettoyage alcalins, le rinçage à l'eau, le décapage, le rinçage à l'eau, le traitement par conversion à l'aide de produits de chromatisation ou de phosphatation ou par oxydation électrochimique, le rinçage à l'eau froide, le rinçage final à l'eau chaude déminéralisée, le séchage à l'air chaud et aux rayons infrarouges. Lorsqu'on a appliqué une couche de produit d'apprêt pour améliorer l'adhérence, il faut dans la plupart des cas durcir à haute température.

Ces traitements préalables prennent beaucoup de temps et provoquent beaucoup de frais; ils consomment de l'énergie et conduisent à une pollution de l'environnement par les eaux usées des diverses opérations de rinçage. Il existe en outre un très gros risque de variation de qualité et un traitement préalable défectueux ou seulement négligent conduirait inévitablement à des défauts d'adhérence entre le produit de revêtement et le support, défauts qui, dans certains cas, peuvent ne se manifester qu'au bout de quelques années.

Dans le brevet britannique n° 1.289.213, on décrit un procédé pour le traitement chimique des métaux dans lequel on utilise, pour améliorer l'adhérence des produits de revêtement, des dérivés d'oxydes de phosphines qui peuvent porter entre au-

tres comme substituants des groupes à insaturation alpha, bêta-éthylénique. D'après ce brevet, ces produits peuvent être non seulement utilisés pour le traitement préalable de la surface métallique mais également, le cas échéant, ajoutés au produit de revêtement et appliqués avec ce dernier.

Un inconvénient important de ces oxydes de phosphines réside en ce que leur capacité à activer la surface du support métallique est très faible, car il s'agit de composés plus ou moins neutres. En outre, surtout lorsqu'ils contiennent des substituants à longue chaîne carbonée, ces composés, lorsqu'on les ajoute au produit de revêtement, ont, même en petites quantités, un effet fortement plastifiant qui affecte la résistance à l'éraflage des revêtements durcis.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'on pouvait éviter une grande partie de ces opérations de traitement préalable lorsqu'on ajoutait au produit de revêtement certains dérivés de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphonique en tant qu'agents d'adhérence réactifs. On appelle "agent d'adhérence réactif" un composé qui, d'une part, active la surface du métal et, d'autre part, participe à la formation de la pellicule lors du durcissement du produit de revêtement.

L'invention concerne donc l'utilisation de dérivés de l'acide phosphorique et/ou de l'acide phosphonique qui contiennent au moins un groupe OH libre fixé sur le phosphore et au moins une double liaison polymérisable, comme additifs à des produits de revêtement, servant à améliorer l'adhérence du revêtement sur des supports métalliques.

Les avantages d'une application simultanée de l'agent d'adhérence et du produit de revêtement sont évidents. A part le nettoyage de la surface du métal, on peut éviter tous les traitements préalables, précédant habituellement l'application du produit de revêtement.

Les agents d'adhérence qu'on peut utiliser dans l'invention sont des dérivés polymérisables de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphonique, comme l'acide vinylphosphorique, l'acide divinylphosphorique, l'acide allylphosphorique, l'acide diallylphosphorique, les vinylphosphate-acrylates ou-méthacrylates d'alkyle, les allylphosphate-acrylates ou-méthacrylates d'alkyle, le chlorure de l'acide vinylphosphorique, le chlorure de l'acide allylphosphorique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylphos-

phonique, l'acide divinylphosphonique, l'acide diallylphosphonique, les vinylphosphonate-acrylates ou -méthacrylates d'alkyle, les allylphosphonate-acrylates ou -méthacrylates d'alkyle, le chlorure de l'acide vinylphosphonique, le chlorure de l'acide allylphosphonique.

5 La quantité de l'agent d'adhérence se situe entre 0,1 et 6%, de préférence entre 0,5 et 4,0% du poids total du produit de revêtement.

Les agents d'adhérence sont soigneusement mélangés dans le produit de revêtement, cette opération de mélange pouvant être
10 réalisée en continu ou en discontinu. Le produit de revêtement est ensuite appliqué immédiatement.

Les produits de revêtement en question peuvent être des peintures séchant à l'air ou à cuire au four mais sont plus spécialement des produits de revêtements durcissables sous l'action
15 de rayons ultraviolets ou de flux d'électrons. Lorsqu'on utilise des produits durcissant sous l'action des acides et à condition de choisir correctement l'agent d'adhérence, ce dernier peut également exercer la fonction catalytique de l'accélérateur de durcissement. Le procédé selon l'invention convient tout spécialement
20 ment pour les techniques de revêtement sur bande à l'aide de produits de revêtement à cuire au four ou à durcir sous l'action de radiations.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et
25 de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

On fait réagir 360 g d'une résine époxy à base de Bisphénol A, équivalent d'époxyde 172 à 178, avec 564 g d'un héli-ester de l'anhydride tétrahydrophthalique et du méthacrylate d'hydroxy-
30 éthyle en présence de 0,4 g d'hydroquinone et 0,5 g de triéthylamine à 95-100°C, jusqu'à un indice d'acide de 1 à 2 mg de KOH/g, on refroidit et on dilue à 80 % de matières solides par un mélange à parties égales d'acrylate de n-butyle et de diméthacrylate de 1,4-butane diol.

35 On fait réagir 250 g de la solution de résine avec 62,5 g d'un produit de réaction, contenant des groupes isocyanates, de 130 g de méthacrylate d'hydroxyéthyle et 222 g de diisocyanate d'isophorone, à 80% dans le mélange de monomères susdit, pendant 2 à 3 heures environ à 80°C, jusqu'à ce que l'indice de NCO soit
40 tombé à 0 (produit de revêtement 1).

EXEMPLE 1 a

A 100 g du produit de revêtement 1, on ajoute 1 g d'acide vinylphosphonique et on mélange avec soin (produit de revêtement 1 a).

5 EXEMPLE 1 b

A 100 g du produit de revêtement 1, on ajoute 1 g d'acide allylphosphonique et on mélange avec soin (produit de revêtement 1 b).

EXEMPLE 2 (peinture)

10 On broie 42 g de bioxyde de titane Rutile avec 50 g d'une solution à 40 % du produit de revêtement 1 dans un mélange à parties égales d'acrylate de n-butyle et de diméthacrylate de 1,4-butane diol. On ajoute à ce mélange encore 40 g du produit de revêtement 1. La peinture contient 74 % de matières solides
15 (produit de revêtement 2).

EXEMPLE 2 a

A 100 g du produit de revêtement 2, on ajoute 0,5 g d'acide divinylphosphorique et on mélange avec soin (produit de revêtement 2 a).

20 EXEMPLE 2 b

A 100 g du produit de revêtement 2, on ajoute 0,6 g d'acide vinylphosphonique et on mélange avec soin (produit de revêtement 2 b).

EXEMPLE 3

25 On fait réagir à 150°C 146 g d'acide adipique avec 480 g d'un ester glycidylque d'acides carboxyliques tertiaires en C 9-C 11, indice d'acide : 300 mg de KOH/g (par exemple le produit commercialisé sous la désignation Cardura E) jusqu'à ce que l'indice d'acide soit de 1 à 2 mg de KOH/g. On ajoute 146 g d'anhydride
30 ~~phthalique et 192 g d'anhydride~~ trimellitique et on fait réagir à 140-150°C pendant 2 à 3 heures environ, jusqu'à ce qu'on atteigne l'indice d'acide théorique. On refroidit le produit de réaction à 90°C environ et après addition de 1,5 g de diméthylaniline et 0,7 g d'hydroquinone, on fait réagir à 90-100°C avec 426 g de méthacrylate de
35 glycidyle jusqu'à ce que l'indice d'acide soit tombé au-dessous de 3 mg de KOH/g. On refroidit le mélange de réaction à 80°C et on fait réagir à cette température sous agitation et à l'abri de l'humidité avec 352 g du monoisocyanate insaturé de l'ex. 1, jusqu'à un indice de NCO nul. Le produit final contient 2,0 doubles
40 liaisons en position terminale pour 1.000 unités de poids moléculaires.

laire. On le dilue à 70-80°C par l'acrylate de n-butyle à une teneur en matières solides de 80 % (produit de revêtement 3).

EXEMPLE 3 a

5 A 100 g du produit de revêtement 3, on ajoute 1 g d'acide vinylphosphorique et on mélange avec soin (produit de revêtement 3 a).

EXEMPLE 3 b

10 A 100 g du produit de revêtement 3, on ajoute 1 g d'acide allylphosphorique et on mélange avec soin (produit de revêtement 3 b).

EXEMPLE 3 c (comparatif)

A 100 g du produit de revêtement 3, on ajoute 3 g de 1-(oxyde de diméthylphosphine)-2-propanone et on mélange avec soin (produit de revêtement 3 c).

15 Les produits de revêtement préparés ci-dessus ont été appliqués en couches de 60 microns d'épaisseur sur des supports métalliques non traités au préalable (plaques d'aluminium, tôles d'acier, tôle galvanisée, tôle étamée, plaque de cuivre) et durcis par flux d'électrons en atmosphère de gaz inerte à une dose de 3 Mrad.

EXEMPLE 3 d (comparatif)

25 On utilise les mêmes supports métalliques que ci-dessus mais on les traite d'abord par une solution aqueuse à 5 % de 1-(oxyde de diméthylphosphine)-2-propanone (trempage de 15 mn dans la solution puis séchage à l'air); on applique ensuite le produit de revêtement 3 dans les mêmes conditions que ci-dessus et on durcit.

30 On contrôle ensuite l'adhérence des revêtements sur les divers supports métalliques par l'essai d'incision en quadrillage de la norme allemande DIN 53 151. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-après.

TABLEAU I

	Produit de revêtement de l'ex.	Aluminium	Acier	Tôle galvanisée	Tôle étamée	Cuivre
5	1	Gt 4 B	Gt 3 B	Gt 4 B	Gt 4 B	Gt 3 B
	1 a	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	1 b	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	2	Gt 4 B	Gt 3 B	Gt 4 B	Gt 4 B	Gt 3 B
10	2 a	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	2 b	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	3	Gt 4 B	Gt 3 B	Gt 4 B	Gt 4 B	Gt 3 B
	3 a	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	3 b	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
15	3 c ⁺⁾	Gt 4 B	Gt 3 B	Gt 4 B	Gt 4 B	Gt 3 B
	3 d ⁺⁾	Gt 3 B	Gt 2 B	Gt 2 B	Gt 2 B	Gt 2 B

+) exemples comparatifs.

EXEMPLE 4

20 On prépare de manière connue en soi une résine alkyde d'indice d'hydroxyle environ 120 mg de KOH/g, indice d'acide 5mg KOH/g à partir de 30 % d'acides gras de têtes de distillation en C 7-C 9, 43 % d'anhydride phtalique et la quantité correspondante de pentaérythritol et de propylène glycol et on dissout cette résine
25 à la concentration de 70 % dans le xylène.

A partir de cette solution, on prépare une peinture à la composition ci-après :

33 g de résine alkyde à 70 % dans le xylène
27 g de résine d'urée du commerce à 55 % dans un mélange
30 butanol-xylène.
30 g de bioxyde de titane RCR 3
5 g de butanol
5 g de xylène
100 g (produit de revêtement 4).

35 EXEMPLE 4 a

A 100 g du produit de revêtement 4, on ajoute 1,5 g d'acide vinylphosphonique et on mélange avec soin (produit de revêtement 4 a).

EXEMPLE 4 b

40 A 100 g du produit de revêtement 4, on ajoute 1,5 g de

monochlorure de l'acide vinylphosphorique et on mélange avec soin (produit de revêtement 4 b).

On applique les produits de revêtements 4, 4 a et 4 b sur des supports métalliques identiques à ceux mentionnés ci-dessus en pellicules de 60 microns d'épaisseur au mouillé et on durcit en 30 mn à 120°C.

On contrôle ensuite l'adhérence des revêtements selon le mode opératoire de la norme allemande DIN 53 151. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau II ci-après.

10

TABLEAU II

	Produit de revêtement de l'ex.	Aluminium	Acier	Tôle galvanisée	Tôle étamée	Cuivre
15	4	Gt 4 B	Gt 3 B	Gt 3 B	Gt 3 B	Gt 3 B
	4 a	Gt 1 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B
	4 b	Gt 1 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B	Gt 0 B

REVENDICATIONS

1. Utilisation de dérivés de l'acide phosphorique et/ou de l'acide phosphonique contenant au moins un groupe OH libre fixé sur le phosphore et au moins une double liaison polymérisable, comme additifs à des produits de revêtement en vue d'améliorer l'adhérence du revêtement sur des supports métalliques, en particulier des supports d'aluminium ou d'alliages d'aluminium.
5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise comme agents d'adhérence des dérivés vinyliques et/ou divinyliques de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphonique.
10
3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise comme agents d'adhérence des dérivés allyliques et/ou diallyliques de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphonique.
15
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les agents d'adhérence sont des phosphate- et/ou phosphonate-acrylates ou -méthacrylates d'alkyle.
20
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les agents d'adhérence sont des halogénures d'acides phosphoriques ou phosphoniques.
25
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on ajoute les agents d'adhérence au produit de revêtement avant l'application, en quantités de 0,1 à 6 %, de préférence de 0,5 à 4 % en poids.
30
7. Utilisation des agents d'adhérence selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans des produits de revêtements séchant à l'air, séchant au four, durcissant sous l'action d'acides ou sous l'action de radiations ultraviolettes ou de flux d'électrons.

1/29/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001810269

WPI Acc No: 77-31248Y/197718

Coating compsns. for metal surfaces - contain polymerisable phosphoric
and or phosphonic acid cpds. to improve adhesion

Patent Assignee: VIANOVA KUNSTHARZ AG (VIAN)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE-2638545	A	19770428				197718 B	
<u>FR-2328752</u>	A	19770624				197730	
AT-7508115	A	19770815				197735	
DE-2638545	B	19780126				197805	
GB-1546874	A	19790531				197922 E	

Priority Applications (No Type Date): 75AT-0008115 A 19751024

Abstract (Basic): DE 2638545 A

Cpds. of phosphoric acid and/or phosphoric acid which contain ≥ 1
free OH gp. linked to P and ≥ 1 polymerisable double bond, are used as
additive to coating agents improving the adhesion of the coating to
metallic substrates esp Al or Al alloys.

Apart from the cleansing of the metal surface, all other
pre-treatment procedures usual for lacquering or coating operations are
obviated. For air drying and stove enamelling lacquer systems.

Pref. polymerisable phosphoric and/or phosphonic acid cpds. are
e.g. the allyl and/or diallyl cpds. vinyl and/or divinyl corresp. alkyl
(meth)acrylates and acid halides, e.g. allyl phosphoric acid, vinyl
phosphoric acid alkyl (meth)-acrylate vinyl phosphonic acid chloride
etc. They are used in amts. of 0.1-6% pref. 0.5-4% calc. on the total
wt. of the coating agent.

Title Terms: COATING; COMPOSITION; METAL; SURFACE; CONTAIN; POLYMERISE;
PHOSPHORIC; PHOSPHONIC; ACID; COMPOUND; IMPROVE; ADHESIVE

Derwent Class: A82; E11; G02; M13; P42

International Patent Class (Additional): B05D-003/10; C08K-005/53;
C09D-007/12

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M01C; A12-B04; E05-G03D; E05-G09D; G02-A03;
M13-H05

Polymer Fragment Codes (PF):

001 010 03& 051 074 075 076 081 130 133 134 199 220 221 226 228 231 239
246 26- 299 303 336 341 353 359 400 42- 44& 47& 473 477 48- 58- 597
600 656 720 723 726

002 010 028 03& 038 040 051 074 075 076 080 081 106 130 133 139 143 146
154 155 157 160 163 165 168 169 170 180 185 186 200 228 231 239 246
26- 273 28- 299 303 311 336 341 344 353 37- 42- 44& 47& 473 477 48-
58- 597 600 656 681 720 723 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H7 M282 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M260 M270 M250
M281 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M332 M331 M334 M333 M321 M320

M342 M340 M380 M391 B720 B815 B819 B831 B415 B701 B711 B712 B713
B741 B742 B751 B752 J271 H721 H711 H722 H723 Q140 H713 H714 H716
M510 Q332 M520 M530 M540 Q461 Q462 Q465 M781 R004 M411 M902

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.